Magnetische Untersuchungen über die Ausscheidung von Chrom aus übersättigten Mischkristallen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

Vorgelegt von
Hans Zeiger
aus Dresden

Tübingen 1955

Magnetische Untersuchungen über die Ausscheidung von Chrom aus übersättigten Mischkristallen

---

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Grades eines Dokters

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

Vorgelegt von

Hans Zeiger

aus

Dresden

Tübingen 1955

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Tübingen

Dekan:	Professor Dr. W. Hückel
1.Berichterstatter:	Professor Dr. A. Knappwost
2.Berichterstatter:	Professor Dr. G. Kortüm

Tag der mündlichen Prüfung: 1.März 1956

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

U N I - Druck, München 13, Amalienstr.85

Magnetische Untersuchungen über die Ausscheidung von Chrom aus übersättigten Mischkristallen.

Übersicht.

		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Experimentelles	4
21	Herstellung der Proben	4
22	Behandlung der Proben	6
23	Analysen	9
231	Cr in Cu-Cr	9
232	Cr in Al-Cr	9
233	Ti in Cu-Ti	9
24	M[illegible]	10
241		10
242		12
243		14
3	Messergeb[illegible]	18
31	Cu-Cr	18
311	Absch[illegible]mermen. Löslichkeit	18
312	Magnetisches Moment	22
313	Teilchengrösse	26
32	Al-Cr	30
33	Cu-Ti	32
4	Zusammenfassung	35
5	Literaturverzeichnis	37
Lebenslauf		39

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549610_0047

1. Einleitung und Problemstellung

In den meisten binären metallischen Systemen ist die Mischkristallbildung im festen Zustand begrenzt. Das Grundmetall kann nur eine bestimmte, oft von der Temperatur abhängige Menge der zweiten Komponente in fester Lösung aufnehmen. Im Zustandsdiagramm wird diese Temperaturabhängigkeit durch eine Löslichkeitslinie dargestellt. Wenn, wie in den meisten Fällen, die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, gelingt es häufig, einen Mischkristall durch intensives Abschrecken über die Löslichkeitslinie hinweg in einen übersättigten Zustand zu bringen, da meist die Geschwindigkeit ausserordentlich klein ist, mit der sich das thermodynamische Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen einstellt. Bringt man den abgeschreckten, übersättigten Mischkristall auf eine so hohe Temperatur, dass einerseits der Mischkristall nach dem Zustandsdiagramm noch übersättigt ist, andererseits jedoch die Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichts wesentlich von Null verschieden wird, so treten Ausscheidungsvorgänge auf, die die Übersättigung aufzuheben suchen. Bei einer übersättigten flüssigen Lösung ist die Ausscheidung eines Festkörpers verhältnismässig einfach; der zuviel gelöste Stoff scheidet sich in mehr oder minder grossen Kristallen aus, die als Bodenkörper absinken. Liegen jedoch feste Lösungen vor, so ist es wesentlich schwieriger, die Fragen nach der Kinetik des Ausscheidungsvorganges und dem Zustand der ausgeschiedenen Phase zu beantworten.

Der Ausscheidungsvorgang ist immer mit Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Legierung verbunden. Insbesondere tritt häufig eine Steigerung der Härte auf, weshalb man den Vorgang in der Metallphysik auch als "Aushärtung" bezeichnet. Eingehend studiert wurde die Aushärtung vor allem bei den technisch wichtigen Cu-haltigen Al-Legierungen (Duraluminium) (1). Es zeigte sich, dass man zwischen zwei verschiedenen Mechanismen der Aushärtung zu unterscheiden hat. Bei der sogenannten Kaltaushärtung, die bei niedrigen Temperaturen immer schneller vor sich geht als die sogenannte Warmaushärtung, bilden sich innerhalb des Mischkristalls flächenhafte Ansammlungen von Cu-Atomen, ohne dass es zur Ausscheidung einer neuen Phase kommt (einphasige Aushärtung). Der sich dabei einstellende Zustand ist ein metastabiles Gleichgewicht, das sich ohne äussere Einwirkung nicht mehr verändert. Lagert man jedoch einen übersättigten Al-Cu-Mischkristall bei

erhöhter Temperatur, so findet ein tatsächlicher Ausscheidungsvorgang statt, die Warmaushärtung, bei der die neue Phase $CuAl_2$ ausgeschieden wird (zweiphasige Aushärtung). Auf die in beiden Fällen auftretenden Zwischenstufen von oft recht erheblicher Beständigkeit sowie den Einfluss von Kaltbearbeitung auf die Aushärtung kann hier nicht eingegangen werden.

Auch im System Al-Ag konnten die beiden Möglichkeiten der Aushärtung festgestellt und untersucht werden. Hier bilden sich bei der Kaltaushärtung rundliche Komplexe von Ag-Atomen innerhalb des Gitters, während bei der Warmaushärtung die Phase $AgAl_3$ ausgeschieden wird.

Die Aufklärung der Kinetik geschah durch Verfolgen verschiedener Eigenschaftsänderungen, vor allem durch Arbeiten von KÖSTER und Mitarbeitern (2) (3). Auskunft über die geometrischen Eigenschaften der Ausscheidungsprodukte lieferte die Anwendung von röntgenographischen Methoden (4) (5) (6) (7) (8). Die Kleinheit der Teilchen machte es notwendig, anstelle der üblichen Methoden mit Kleinwinkelstreuung zu arbeiten. Besonders geeignet für röntgenographische Ausscheidungsuntersuchungen sind Systeme, bei denen ein Element mit hoher Ordnungszahl aus einem solchen mit niedriger ausgeschieden wird, wie das bei den erwähnten Al-Legierungen der Fall ist. Weniger günstig ist es, wenn beide Metalle eine nicht wesentlich verschiedene Ordnungszahl haben, wie z.B. bei Cu-Cr-Legierungen, weil dann der Streuungsunterschied gegenüber Röntgenwellen zu gering ist.

Bei Systemen, in denen eine ferromagnetische Komponente ausgeschieden wird (genauer: bei denen die Ausscheidungsprodukte unter bestimmten Umständen ferromagnetisch sind), entwickelte KNAPPWOST (9) (10) magnetische Methoden, die es gestatten, Form und Grösse der Ausscheidungsprodukte zu ermitteln und die eine Ergänzung der röntgenographischen Methoden darstellen, die insbesondere nach einer kritischen Arbeit von JAGODZINSKI (11) wünschenswert erscheint.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun versucht werden, eine magnetische Methode auf das System Cu-Cr anzuwenden, um die durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Gefügeuntersuchungen durch andere Autoren (12) (13) bereits bekannte Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Cr in Cu mit einer anderen Methode zu bestätigen und dabei auch Einblick in den Ausscheidungsvorgang zu bekommen, vor allem, da den Cu-Cr-Legierungen in steigendem Masse technische Bedeutung zukommt (14).

Die Verhältnisse liegen hier insofern anders, als aus übersättigten Cu-Cr-Mischkristallen Cr in elementarer Form und nicht in einer intermetallischen Verbindung ausgeschieden wird; ausserdem tritt keine Kaltaushärtung auf. Die Anwendung magnetischer Methoden schien aussichtsreich, weil nach von KÖSTER und KNORR (15) durchgeführten Untersuchungen mit anderer Zielsetzung sich die Cu-reichen Cu-Cr-Mischkristalle als paramagnetisch erweisen, während das ausgeschiedene Cr einen nur schwachen Paramagnetismus zeigen muss, wenn es elementar vorliegt. Dabei konnte natürlich keine Aussage über die Form der Ausscheidungsprodukte (Cumuli) erwartet werden, weil die Formbestimmungsmethode nur auf ferromagnetische Cumuli anwendbar ist. Aber aus Messungen der Wiederauflösungsgeschwindigkeit sollte durch Vergleich mit dem analogen System Cu-Co ihre Grösse abgeschätzt werden.

KÖSTER und KNORR konnten bei röntgenographischen Untersuchungen keine Reflexe des ausgeschiedenen Cr finden und vermuteten deshalb, dass keine Orientierungsbeziehungen zwischen den Cumuli und dem Primärkristall bestehen, dagegen fanden GRUHL und FISCHER (16) neuerdings nach sehr langen Temperzeiten mit empfindlichen Methoden Reflexe, die sie einwandfrei dem kubisch-raumzentrierten Cr-Gitter zuordnen konnten. Wie auch aus den von ihnen hergestellten elektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorgeht, wird das Cr orientiert zum ursprünglichen Mischkristall ausgeschieden.

Im Hinblick darauf, dass manche Übergangselemente der Reihe Ti bis Ni sich in Cu paramagnetisch lösen, andere wie z.B. V aber nicht, war es auch von Interesse, das magnetische Moment und daraus möglicherweise den Ionisationszustand von in Cu gelöstem Cr zu bestimmen. Aus dem gleichen Grunde sollte dann die am System Cu-Cr erprobte Methode zur Klärung des magnetischen Verhaltens des Cr und auch des Ti bei den Systemen Al-Cr und Cu-Ti angewandt werden.

2. Experimentelles

21 Herstellung der Proben

Die einzelnen Legierungen wurden in einem elektrischen Kohlerohrofen nach TAMMANN in Kohletiegeln erschmolzen. Als Ausgangsmaterial diente Elektrolyt-Kupfer (üblicher O- und S-Gehalt, Spuren von Ag, 0,005% Fe), Reinst-Aluminium (0,0005% Cu, 0,004% Si, 0,001% Fe), Chrom mit einem Gehalt von 99,9% Cr und Titanschwamm mit einem Gehalt von 95% Ti.

Für die Al-Cr-Legierungen wurde zuerst eine Vorlegierung mit etwa 6 Gew.-% Cr hergestellt. Dazu wurde das Aluminium unter einer Schutzschmelze von $AlF_3 \cdot KCl$ aufgeschmolzen, das Cr in Form kleiner Körner zugegeben und bei Temperaturen um 700°C unter häufigem Rühren mit einem Kohlestab aufgelöst. Die Cr-Verteilung in der Vorlegierung war wegen Schwereseigerungen nicht ganz gleichmässig zu erhalten. Aus der Vorlegierung liessen sich dann durch Verdünnungen mit Al die einzelnen Legierungen im TAMMAN-Ofen herstellen.

Eine doppelte quantitative Bestimmung des Cr (s. Abschn. 232) im erhaltenen Schmelzregulus, wozu an beiden Enden des Regulus je eine Probe entnommen wurde, zeigte dann, ob das Cr in der Legierung gleichmässig verteilt war und gab den genauen Cr-Gehalt.

Bei den Al-Cr-Legierungen wurde auch ein Gegenversuch mit Tiegeln aus Pythagorasmasse durchgeführt, um auszuschliessen, dass das Cr als Karbid vorliegt. Die so erhaltenen Legierungen hatten die gleichen magnetischen Eigenschaften, wie die in Kohletiegeln hergestellten.

Die für die magnetischen Messungen benötigten zylindrischen Proben von etwa 30 mm Länge und 3 mm Durchmesser wurden im Druckgussverfahren gegossen. Dabei wird die Schmelze mit Wasserdampf in die vorgewärmte Form aus keramischer Einbettmasse gedrückt. Dies erwies sich als notwendig, da bei Al-reichen Schmelzen die darin befindlichen Oxydhäute ein freiwilliges Einlaufen in die Hohlform verhindern. Das Schleudergussverfahren konnte bei den Al-Cr-Legierungen nicht angewandt werden, da dabei die heterogenen Proben zu stark seigern, wie durch Kontrollanalysen festgestellt wurde.

Die einzelnen Cu-Cr-Legierungen wurden ohne Verwendung einer Vorlegierung

geschmolzen. Das Cu wurde unter Leuchtgas als Schutzatmosphäre aufgeschmolzen, das Cr wieder in Form kleiner Körner zugegeben und durch Überhitzen auf etwa 1400°C unter häufigem Rühren gelöst. Da dabei ein Verlust durch Abbrand entsteht, war der Cr-Gehalt der Legierung immer um etwa 30% kleiner als der Einwaage entsprach. Deshalb musste bei jeder Legierung einzeln der Cr-Gehalt durch mehrfache Analyse bestimmt werden.

Aus den zersägten Schmelzreguli liessen sich die zylindrischen Messproben drehen. Abätzen in Salpetersäure nach der Bearbeitung diente zur Entfernung etwaiger Eisenspuren.

Die Cu-Ti-Legierungen fertigte uns freundlicherweise das Forschungsinstitut für Edelmetalle, Schwäbisch Gmünd, an[x]. Das Schmelzen musste in Sinterkorundtiegeln unter Argon erfolgen (17). Die Messproben wurden wiederum aus den zersägten Reguli gedreht. Auch hier waren Kontrollanalysen notwendig, um eine gleichmäßige Verteilung des Ti im Cu sicherzustellen.

Die Cu-V-, Cu-Mn-, Cu-Fe-, Cu-Co- und Cu-Ni-Messproben standen aus einer gleichzeitig laufenden Arbeit von S. SCHÄFER (18) zur Verfügung.

---

x) Herrn Professor Dr. RAUB sei auch an dieser Stelle gedankt.

22 Behandlung der Proben

Die Temperbehandlung der Proben erfolgte in einem elektrischen Drahtofen, dessen Temperatur durch eine elektronische Regelvorrichtung konstant gehalten wurde, unter langsam strömendem Wasserstoff. Nach der gewünschten Temperzeit wurden die Proben in Eiswasser abgeschreckt. Die Einstellzeiten sind zum Teil ausserordentlich kurz, so dass besondere Massnahmen getroffen werden mussten, um einmal bei Messungen der Temperzeit die Proben rasch auf die gewünschte Temperatur zu bringen und zum anderen beim Abschrecken zu verhindern, dass eine unerwünschte Ausscheidung durch unkontrollierbare langsame Abkühlung eintritt.

Deshalb wurde in dem waagerechten Rohr des Ofens zuerst eine Kohlekammer mit zylindrischer Bohrung zur Aufnahme der Probe auf die betreffende Temperatur erhitzt. Erst dann wurde die Probe in die warme Kammer eingeschoben, wobei die grosse Wärmekapazität der Kammer dafür sorgte, dass die Probe sich rasch erwärmte und ein definierter Temperbeginn vorlag (19) (20). Zum Abschrecken wurde der Ofen gekippt, dabei glitt die Kammer mit der Probe bis zum Ofenmund. Dort wurde die Kammer durch einen Anschlag festgehalten, und die Probe fiel in einen dicht vor dem Ofenmund befindlichen Fangkorb, der in mit etwa 4 m/sec Umfangsgeschwindigkeit rotierendes Eiswasser tauchte. Dadurch wurde erreicht, dass die Probe auf dem raschesten Wege von der hohen Temperatur auf die Temperatur des Eiswassers abgeschreckt wurde.

Bei Messungen, die den Gleichgewichtszustand bei der betreffenden Temperatur erfassen sollten, wurde durch Kontrollmessungen mit verlängerter Temperzeit sichergestellt, dass sich der Gleichgewichtszustand tatsächlich schon eingestellt hatte. Einen Anhalt für die benötigten Temperzeiten lieferte folgende Abschätzung:

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante kann als $D=D_o e^{-\frac{Q}{RT}}$ dargestellt werden (Q = Aktivierungsenergie, R = Gaskonstante, T = abs. Temperatur). Für die Abschätzung wird D_o als unabhängig von der Temperatur und der Konzentration betrachtet. Setzt man nun die Einstellzeit τ umgekehrt proportional zu D an, so kann man schreiben:

$$\tau = Ae^{\frac{Q}{RT}} .$$

Dabei ist allerdings nicht berücksichtigt, dass die Teilchengrösse der

Ausscheidungen etwa exponentiell mit steigender Temperatur zunimmt, wodurch sich die nachfolgend angegebenen Zeiten wieder verlängern. Um den Wert von A für Cu-Cr zu bestimmen, wurde durch Verfolgen der magnetischen Suszeptibilität die Einstellzeit für eine Temperatur T_1 an einer Probe gemessen, die vorher bei 1050°C homogenisiert und dann abgeschreckt worden war (Abb.1). Mit der gemessenen Einstellzeit τ = 20 min für T_1 = 600°C ergibt sich mit Q = 40 kcal/Mol (15)

$$\tau = 1{,}4 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{\frac{8680}{T}} \quad \text{(sec)}$$

Für einige Temperaturen sind die hieraus errechneten Einstellzeiten für Cu-Cr in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Berechnete Temperzeiten.

T (°C)	20	415	600	800	900	1000	1050
τ	10^{22} Jahre	170 Std.	20 min	17 sec	3,5 sec	0,9 sec	0,5 sec

Der Wert für 20°C hat natürlich keinen physikalischen Sinn, er soll nur zeigen, dass bei Gültigkeit der oben angenommenen Beziehung bei Zimmertemperatur sich der Zustand der Legierung nicht mehr ändert. Dies wurde auch durch Kontrollmessungen nachgeprüft. Damit ist sichergestellt, dass durch das Abschrecken auch wirklich der bei der höheren Temperatur vorhandene Zustand "eingefroren" wird.

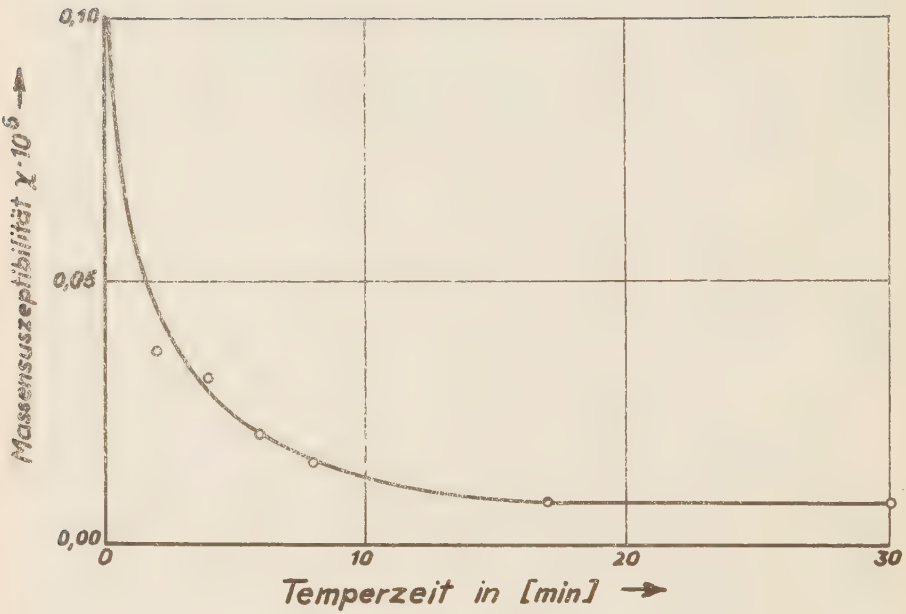

Abb. 1

Magnetische Suszeptibilität einer von 1050°C abgeschreckten Cu-Cr-Legierung mit 1,0 Gew.-% Cr als Funktion der Temperzeit bei 600°C.

23 Analysen

231 Bestimmung von Cr in Cu-Cr.

Das angewendete massanalytische Verfahren ist eine Modifikation der Methode, die bei H. und W. BILTZ (21) zur Bestimmung des Cr-Gehaltes von Stählen angegeben ist.

Von der Legierung wurde soviel in konzentrierter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, dass der zu erwartende Cr-Gehalt zwischen 20 und 100 mg lag. Dann wurde die Salpetersäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und das Cu elektrolytisch abgeschieden, da die blaue Färbung des Cu beim weiteren Verfolgen der Reaktionen stört. Das dreiwertig (grün) vorliegende Cr wurde nunmehr durch Zugabe von Ammoniumpersulfat im Überschuss unter Anwesenheit von Silberionen als Katalysator vollständig zum gelben sechswertigen Chromat oxydiert. Der Überschuss von Ammoniumpersulfat musste darauf völlig verkocht werden. Durch Zugabe einer gemessenen Menge Ferrosulfatlösung bekannten Gehaltes wurde das Chromat wieder reduziert und endlich der Überschuss der Ferrosulfatlösung mit n/10-Kaliumpermanganatlösung titriert.

232 Bestimmung von Cr in Al-Cr.

Um die Analysenproben schneller zu lösen, wurden hier Feilspäne verwendet. Diese wurden in halbkonzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Das Al störte die folgenden Reaktionen nicht und brauchte deshalb auch nicht entfernt zu werden. Die verdünnte Lösung wurde dann weiter wie bei der Bestimmung von Cr in Cu-Cr behandelt.

233 Bestimmung von Ti in Cu-Ti.

Die Bestimmung erfolgte kolorimetrisch als Pertitansäure. Dazu wurde die Probe in konzentrierter Salpetersäure gelöst, diese durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt, der Rückstand aufgenommen und die Lösung auf ein bestimmtes Mass aufgefüllt. Von der Gesamtlösung wurde eine abgemessene Menge entnommen, aus der sich das Cu, dessen Färbung stören würde, durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff entfernen liess. Dann wurde das Ti durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd im Überschuss zur gelbrot gefärbten Pertitansäure oxydiert und diese durch Vergleich mit einer Lösung bekannten Gehaltes in einem Kolorimeter bestimmt.

24 Magnetische Messmethodik

241 Allgemeines.

Die magnetische Suszeptibilität der Proben wurde nach der von KNAPPWOST (22) (23) angegebenen Felddifferenzmethode gemessen, die es gestattet, den Einfluss ferromagnetischer Verunreinigungen sicher zu eliminieren.

Bringt man einen Körper mit dem magnetischen Moment $\mathfrak{m}$ in ein inhomogenes Magnetfeld $\mathfrak{H}$, so wird auf ihn die Kraft

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{m} \operatorname{grad} \mathfrak{H} \tag{1}$$

ausgeübt. Beschränken wir uns auf den eindimensionalen Fall, so können wir zur skalaren Schreibweise übergehen und die Kraft wird

$$K = M \frac{dH}{dx} \tag{1a}$$

Da nun ein Volumen V eines Körpers aus einem Stoff der Suszeptibilität κ im Felde H das magnetische Moment $\kappa \cdot H \cdot V$ annimmt, gilt für ein kleines Volumen dV

$$dK = \kappa H \frac{dH}{dx} dV \tag{2}$$

Bei der Zylindermethode und der daraus abgeleiteten Felddifferenzmethode wird nun die Kraft auf einen Probekörper gemessen, der nicht als klein im Vergleich zum Feldgradienten angesehen werden kann. Man muss deshalb Gl.(2) integrieren.

Ein zylindrischer Probekörper mit der Suszeptibilität κ und mit dem Querschnitt q befindet sich in dem inhomogenen Felde eines Elektromagneten (Abb.2). Dann ist die Kraft, die auf ein Volumelement des Probekörpers ausgeübt wird, durch Gl.(2) gegeben oder, da $dV = q \cdot dx$ ist,

$$dK = \kappa q H \frac{dH}{dx} dx \tag{2a}$$

Auf die gesamte Probe wird dann die Kraft

$$K = \kappa q \int_{x_1}^{x_2} H \frac{dH}{dx} dx = \kappa q \int_{H_1}^{H_2} H \, dH \tag{3}$$

ausgeübt. Oder

$$K = \frac{1}{2} q \, \mathcal{K} \, (H_{max}^2 - H_2^2) \qquad (3a)$$

wenn die Probe so im Felde angeordnet ist, dass ihr eines Ende sich an der Stelle mit der höchsten Feldstärke H_{max} befindet. Bei der Felddifferenzmethode befindet sich nun das andere Ende der Probe in einem Felde $H_2 > H_o + NI_\infty$. (I_∞ = Sättigungsmagnetisierung, H_o = Sättigungsfeldstärke für N = 0, N = Entmagnetisierungsfaktor der ferromagnetischen Verunreinigungen).

Misst man nun bei verschiedenen Stromstärken des Magneten, also auch bei verschiedenen Feldstärkewerten H_{max} und H_2 und trägt in einem Diagramm die nach Gl.(3a) berechnete Suszeptibilität gegen $1/(H_{max} + H_2)$ auf, so ergeben sich nach KNAPPWOST (22) (23) Geraden, die die Ordinatenachse bei einem Wert von $\mathcal{K}_o$ schneiden und deren Steigung durch den Querschnitt der ferromagnetischen Verunreinigungen bestimmt wird. Der extrapolierte Wert $\mathcal{K}_o$ stellt die vom Einfluss der ferromagnetischen Verunreinigungen befreite dia- oder paramagnetische Suszeptibilität der Messprobe dar.

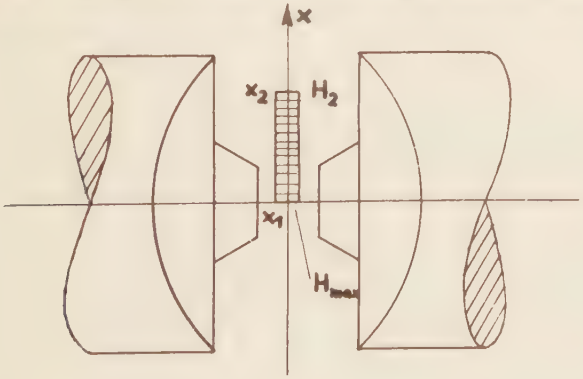

Abb. 2

Probe im Magnetfeld

Der Nachteil der Felddifferenzmethode ist, dass sie kleinere Kräfte als die Zylindermethode liefert, da die Kraft nach Gl.(3a) nur der Differenz $H_{max}^2 - H_2^2$ proportional ist und H_2 nicht zu klein werden darf. Ausserdem

ist infolge der notwendigen Polschuhform der Platz im Interferrikum beschränkt, weshalb die Anbringung von Heiz- oder Kühlvorrichtungen nicht ganz einfach ist. Eine von KNAPPWOST (24) neuerdings angegebene Methode zur Umgehung dieser Nachteile war zu Beginn der Arbeit noch nicht bekannt.

242 Apparatur.

Über die benutzte Messanordnung hat KNAPPWOST schon ausführlich berichtet (25), so dass sie hier nur kurz beschrieben werden soll.

In der praktischen Ausführung befindet sich zwischen den Polschuhen a eines Elektromagneten bifilar aufgehängt ein horizontaler Pendelbalken b mit einer Aussparung c zur Aufnahme der Messprobe (Abb.3). An einem Ende des Balkens hängt ein Stäbchen d aus Dauermagnetwerkstoff, das in eine Spule e taucht. Um das Gewicht des Magnetstäbchens auszugleichen, sind zwei Auftriebskörper f vorgesehen, die gleichzeitig die Dämpfung der Pendelschwingungen bewirken. Am anderen Ende trägt der Balken eine Ablesemarke g, die über eine Mikroprojektionseinrichtung etwa 150-fach vergrössert auf einen Ableseschirm i abgebildet wird. Eine Glühbirne mit einem Kondensor k erzeugt das für die Mikroprojektionseinrichtung h benötigte Licht.

Beim eigentlichen Messvorgang wird das Pendel zunächst durch die auf die Probe wirkende Kraft ausgelenkt. Dieser Ausschlag wird nun dadurch kompensiert, dass durch die Spule e ein Strom geschickt wird, dessen Stromstärke so eingestellt wird, dass die von ihm auf das Magnetstäbchen wirkende Kraft gleich der vom Feld auf die Probe ausgeübten ist, wodurch das Pendel wieder in seine Ruhelage zurückkehrt. Die Stromstärke des Spulenstroms ist also ein Mass für die gesuchte Kraft. Die auf das leere Pendel wirkende Kraft muss gesondert gemessen werden und ist vom Messwert abzuziehen.

Die aus dem Magnetstäbchen und der Spule bestehende Kraftmesseinrichtung wurde an einer Analysenwaage geeicht. Die Messfeldstärken H_{max} und H_2 wurden für verschiedene Stromstärken des Elektromagneten fluxmetrisch bestimmt.

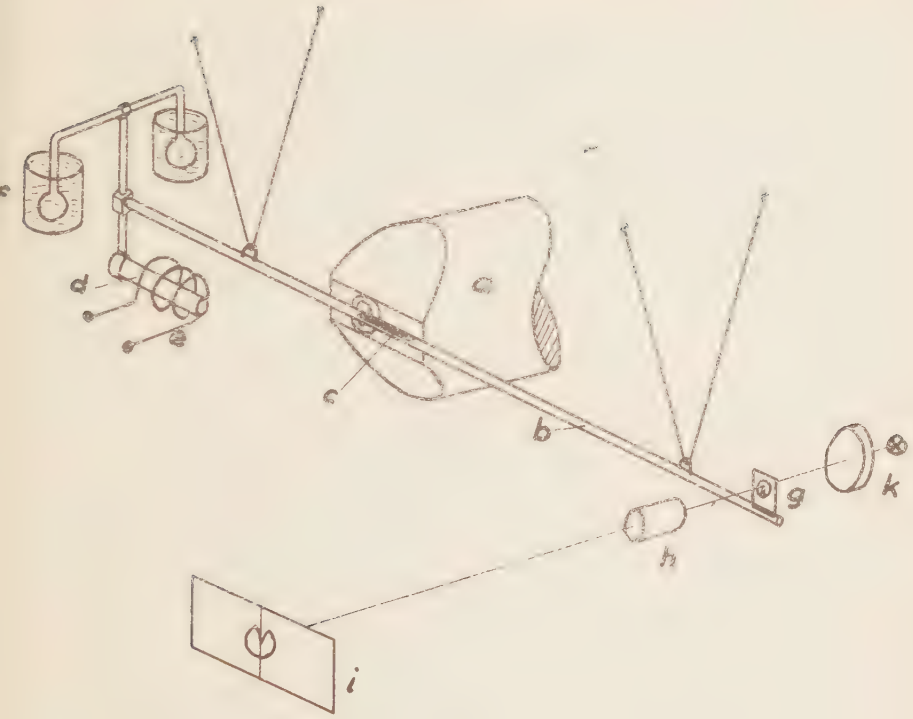

Abb. 3

Anordnung zur Messung der magn. Suszeptibilität (schematisch; der zweite Polschuh ist nicht gezeichnet).

Um auch bei anderen Temperaturen als Zimmertemperatur messen zu können, konnte über den Pendelbalken ein drahtbewickelter Rohrofen geschoben werden. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen, dessen Messlötstelle sich dicht bei der Probe befand. Zum Schutze der Polschuhe des Elektromagneten dienten dabei wassergekühlte Kupferbleche. Die höchste erreichbare Temperatur war 1000°C. Nach unten wurde der Temperaturbereich durch eine von BOCKSTIEGEL (26) angegebene Kühlvorrichtung bis -150°C (bei Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel) erweitert. Beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen erwies sich die horizontale Anordnung des Messpendels als besonders günstig, da hier die Reifbildung am Pendel nicht stört, weil das Gewicht des Pendelbalkens nicht in die Eichung eingeht.

Um die Heiz- und Kühlvorrichtung anbringen zu können, musste allerdings der Polschuhabstand des Elektromagneten vergrössert werden, wodurch die erreichbaren Messfeldstärken kleiner wurden. Die höchsten und niedrigsten Feldstärkenpaare H_{max} und H_2 sind für die benutzten Polschuhabstände in Tabelle II angegeben. Da sich auch bei dem grössten Polschuhabstand im $-1/(H_{max} + H_2)$-Diagramm noch Geraden ergaben, war die kleinste benutzte Feldstärke immer noch $H_2 > H_0 + NI$.

Tabelle II.

Messfeldstärken.

Polschuh Abstand	normal 5 mm	mit Kühleinr. 13 mm	mit Ofen 17 mm
H_{max} (Oe)	26 700	16 650	13 600
	20 150	7 950	6 150
H_2 (Oe)	13 250	10 150	9 000
	6 950	4 600	4 050

243 Auswertung und Fehlerabschätzung.

Um die nach Gl.(3a) notwendige Bestimmung des Querschnitts der Messprobe zu umgehen, arbeitet man statt mit der Volumsuszeptibilität mit der Massensuszeptibilität

$$\chi = \frac{\chi}{\rho}$$

(ρ = Dichte). Wegen $q = \frac{m}{\ell}$ (m = Masse, l Länge der Messprobe) wird dann aus Gl.(3a)

$$K = \frac{m}{2 \cdot \ell} \cdot (H_{max}^2 - H_2^2) \qquad (4)$$

oder

$$\chi = \frac{2 \cdot \ell}{m} K \, (H_{max}^2 - H_2^2)^{-1} \qquad (4a)$$

Mit dieser Gleichung wurde nun aus dem Mittelwert der mehrfach gemessenen Kräfte die Suszeptibilität für sechs Feldstärkenpaare H_{max} und H_2 berechnet und zur Auswertung gegen $1/(H_{max} + H_2)$ in einem Diagramm aufgetragen (Abb.4). Der gesuchte Wert χ_o wurde graphisch extrapoliert.

Bei Messungen, bei denen es wie bei der Bestimmung des magnetischen Moments (s. Abschn.312) wesentlich auf den absoluten Betrag der Suszeptibilität ankommt, ist die Suszeptibilität der Luft zu berücksichtigen. Für Messungen in Luft lautet Gl.(3a) exakt:

$$K = \frac{1}{2} \varrho \, (\chi - \chi_2) \, (H_{max}^2 - H_2^2) \qquad (3b)$$

oder nach χ aufgelöst

$$\chi = 2 \frac{K}{q} (H_{max}^2 - H_2^2)^{-1} + \chi_2 \qquad (3c)$$

(χ_2 = Volumsuszeptibilität der Luft bei 20°C). Geht man wieder zur Massensuszeptibilität über, so wird aus Gl.(3c)

$$\chi = \frac{\chi}{\varrho} = \frac{2 \cdot \ell}{m} K \, (H_{max}^2 - H_2^2)^{-1} + \frac{\chi_2}{\varrho} \qquad (4b)$$

wobei für die Dichte der Messprobe einzusetzen ist. Mit $\chi_2 = 0{,}0294 \cdot 10^{-6}$ für 20°C und einer mittleren Dichte der Messproben von $\varrho = 8{,}9 \text{ g cm}^{-3}$ ergibt sich der Korrekturwert

$\frac{\chi_2}{\varrho} = 0{,}0033 \cdot 10^{-6}$. Die Temperaturabhängigkeit von χ_2 ist für die Korrektur zu vernachlässigen.

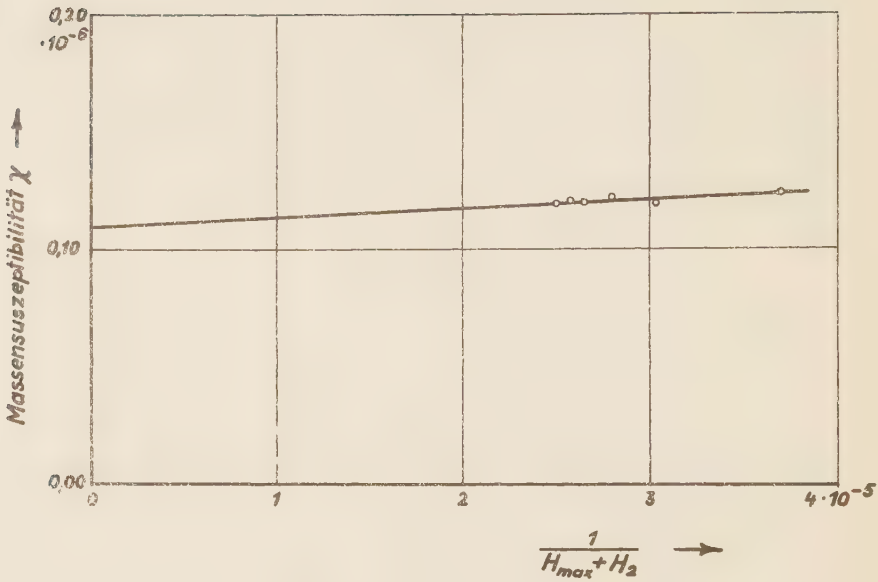

Abb. 4

Beispiel eines $\chi = f(H_{max} + H_2)$-Diagrammes zur Auswertung.

Logarithmiert man Gl.(4a), so erhält man

$$\ln \chi = \ln 2 + \ln l + \ln K - \ln m - \ln(H_{max}^{2} - H_2^{2}) \qquad (5)$$

woraus durch Differentation

$$\frac{d\chi}{\chi} = \frac{dl}{l} + \frac{dK}{K} - \frac{dm}{m} - \frac{2 H_{max}\, dH_{max}}{(H_{max}^{2} - H_2^{2})} + \frac{2 H_2\, dH_2}{(H_{max}^{2} - H_2^{2})} \qquad (5a)$$

entsteht. Geht man nun vom Differential zum Fehler über und setzt gleich-

zeitig

$$\frac{\Delta H_{max}}{H_{max}} = \frac{\Delta H_2}{H_2} = \frac{\Delta H}{H} ,$$

so ergibt sich für den relativen Fehler von χ folgende Näherungsformel:

$$\left|\frac{\Delta \chi}{\chi}\right| = \left|\frac{\Delta l}{l}\right| + \left|\frac{\Delta m}{m}\right| + \left|\frac{\Delta K}{K}\right| + 2\,\frac{H_{max}^2 + H_2^2}{H_{max}^2 - H_2^2}\left|\frac{\Delta H}{H}\right| \qquad (6)$$

Mit $\left|\frac{\Delta l}{l}\right| = 0{,}2\%$, $\left|\frac{\Delta m}{m}\right| = 0{,}1\%$, $\left|\frac{\Delta K}{K}\right| = 0{,}5\%$ und $\left|\frac{\Delta H}{H}\right| = 0{,}5\%$

erhält man daraus für den grössten Polschuhabstand $\left|\frac{\Delta \chi}{\chi}\right| = 3{,}5\%$, bei kleinerem Polschuhabstand und damit höheren Feldstärken ist dieser Fehler kleiner, so dass für alle Messungen

$$\left|\frac{\Delta \chi}{\chi}\right| \leq 4\%$$

angenommen werden kann. Um den relativen Fehler der gesuchten Grösse χ_c abzuschätzen, kann man annehmen, dass der bei der graphischen Extrapolation entstehende Fehler durch die bei der gleichen Operation vorgenommene Mittelwertbildung über sechs Messwerte näherungsweise kompensiert wird, also

$$\left|\frac{\Delta \chi_c}{\chi_c}\right| - \left|\frac{\Delta \chi}{\chi}\right| \leq 4\%$$

ist.

3 Messergebnisse

31 Messergebnisse Cu-Cr

311 Abschreckisothermen der magnetischen Suszeptibilität von Cu-Cr-Legierungen. Löslichkeit.

Elementares metallisches Cr zeigt einen schwachen, nur wenig von der Temperatur abhängigen Paramagnetismus (bei 20°C $\chi = 3{,}62 \cdot 10^{-6}$) (27). Dies ist nach DEHLINGER (1) so zu erklären, dass der Cr-Kristall nicht nur metallisch durch das eine s-Elektron gebunden ist, sondern durch die fünf d-Elektronen auch noch eine homöopolare Bindung vorliegt. Das bindende Teilband ist gerade ganz gefüllt, wobei alle homöopolaren Bindungsstriche zu den acht nächsten Nachbarn besetzt sind, ausserdem sind auch noch Bindungen zu Nachbarn zweiter Sphäre vorhanden. Nun sind in den bindenden Teilbändern die Spins benachbarter, d.h. durch die zugehörige Atomfunktion im homöopolaren Sinn gebundener Elektronen antiparallel eingestellt. Man bezeichnet diesen Zustand als Antiferromagnetismus. Dieser ist, ebenso wie der Ferromagnetismus, bei dem die Spins in den lockernden Teilbändern parallel gestellt sind, also eine Kristalleigenschaft.

Löst man nun Cr in einem indifferenten Grundmetall zu einer festen Lösung, so können bei hinreichender Verdünnung die weit von einander entfernten Cr-Atome bzw. -Ionen (s. Abschn. 313) nicht mehr mit einander in Wechselwirkung treten, ihre permanenten magnetischen Momente müssen sich also durch einen stärkeren, temperaturabhängigen Paramagnetismus äussern, als er aus einem Additivitätsgesetz der Massensuszeptibilität folgen würde.

Abb. 5 zeigt die Abschreckisothermen der magnetischen Suszeptibilität von Cu-Cr-Legierungen für sechs Temperaturen. Zur Erklärung sei die Aufnahme einer solchen Isotherme, etwa der für 910°C, beschrieben. Eine Reihe Proben mit Cr-Konzentrationen zwischen 0 und 1 Gew.-% wurde zunächst bei 1050°C eine Stunde geglüht und dann abgeschreckt. Darauf wurden die Proben bei 910°C bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichsgewichtes getempert und wiederum abgeschreckt. Die bei Zimmertemperatur gemessene magnetische Suszeptibilität ist in Abb. 5 gegen die Cr-Konzentra-

tion aufgetragen. In der gleichen Weise wurden die Kurven für die anderen Temperaturen erhalten.

Im Mischkristallbereich decken sich die Kurven für die verschiedenen Temperaturen. Diese Grenzkurve gibt die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Konzentration an gelöstem Cr an. Mit steigender Konzentration steigt die magnetische Suszeptibilität rasch an, bei kleinen Konzentrationen ist die Zunahme nahezu linear, bei höheren jedoch geringer. Diese Krümmung der Konzentrations-Suszeptibilitäts-Kurve des Cu-Cr-Mischkristalls kann zwei Ursachen haben: einmal ist es möglich, dass die Messung der Suszeptibilität bei Zimmertemperatur den Zustand bei der hohen Temperatur nicht richtig wieder gibt, weil das Abschrecken noch zu langsam erfolgte, so dass sich ein Teil des gelösten Cr bereits wieder aus dem Mischkristall ausgeschieden hat. Dagegen spricht aber die auch im Vergleich zu den kurzen Entmischungszeiten noch vernachlässigbare Einfrierzeit unserer Abschreckmethode und die Tatsache, dass die aus dieser Kurve bestimmten Löslichkeiten (s. weiter unten) mit den Messergebnissen anderer Autoren gut übereinstimmen. Die andere Erklärung ist, dass sich schon von einer Cr-Konzentration von 0,2 Gew.-% bzw. 0,245 Atom-% an Wechselwirkungen zwischen einzelnen Cr-Atomen bemerkbar machen. Da die Atomfunktionen eines Cr-Atomes bei statistischer Verteilung der Cr-Atome im Mischkristallgitter sich keinesfalls mit denen eines benachbarten überlappen können, weil bei diesen kleinen Konzentrationen die mittlere Entfernung zwischen den einzelnen Cr-Atomen dafür viel zu gross ist, bedeutet dies, dass bereits eine teilweise Entmischung innerhalb des Gitters stattgefunden haben muss, die jedoch noch nicht zur Bildung einer neuen Phase führt. Anders ausgedrückt, die Cr-Atome sind im Mischkristallgitter nicht mehr statistisch verteilt, sondern müssen teilweise zusammengerückt sein.

Jede der Suszeptibilitäts-Isothermen weist bei einer bestimmten Konzentration einen Knick auf, nach dem die Zunahme der Suszeptibilität mit steigender Cr-Konzentration viel geringer und linear ist, was sich so erklären lässt, dass sich hier die Suszeptibilität additiv aus der des Mischkristalls und der des elementaren Cr zusammensetzt. Allerdings müsste dann dem elementaren Cr eine Massensuszeptibilität von etwa $\chi = 5{,}0 \cdot 10^{-6}$ zugeschrieben werden, während an reinem Cr nur $\chi = 3{,}62 \cdot 10^{-6}$ gemessen wurde. Diese Differenz ist nicht ganz leicht zu deuten, möglicherweise existiert eine Mindestgrösse antiferromagnetischer Bezirke, ähnlich den WEISS-HEISENBERG'schen Bezirken bei ferromagnetischen Stoffen, und ein Teil des ausgeschiedenen Cr liegt als Cumuli vor, deren Grösse kleiner als diese Mindestgrösse ist.

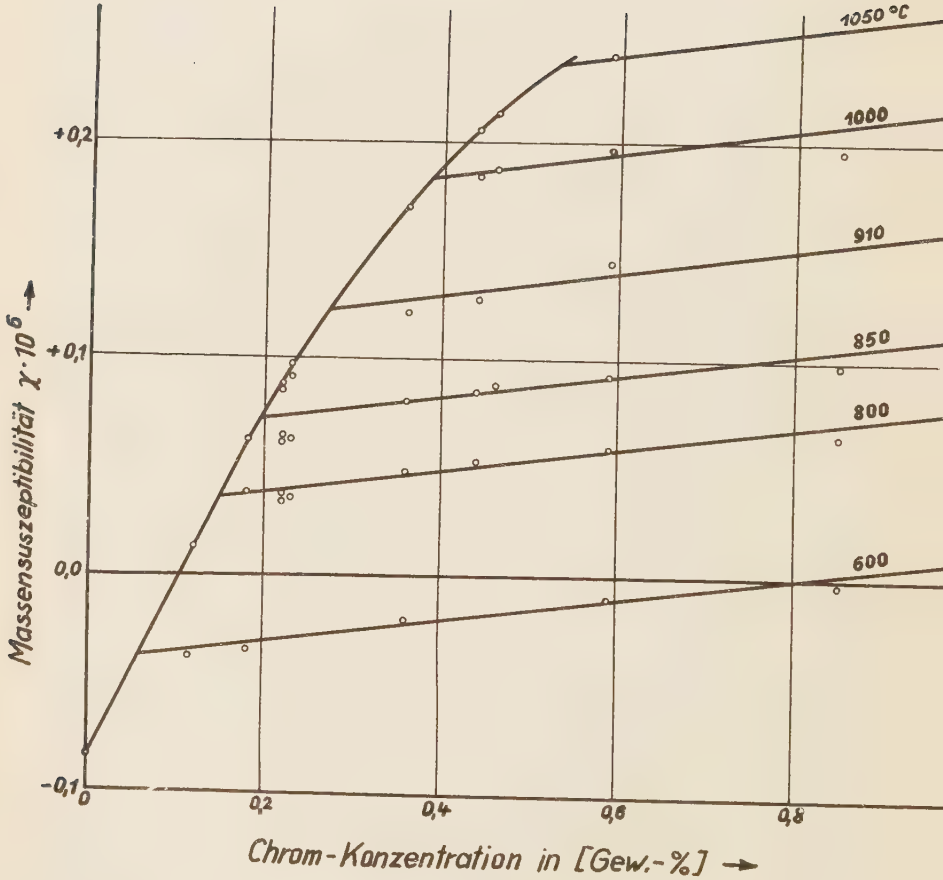

Abb. 5
Abschreckisothermen der Massensuszeptibilität von Cu-Cr-Legierungen.

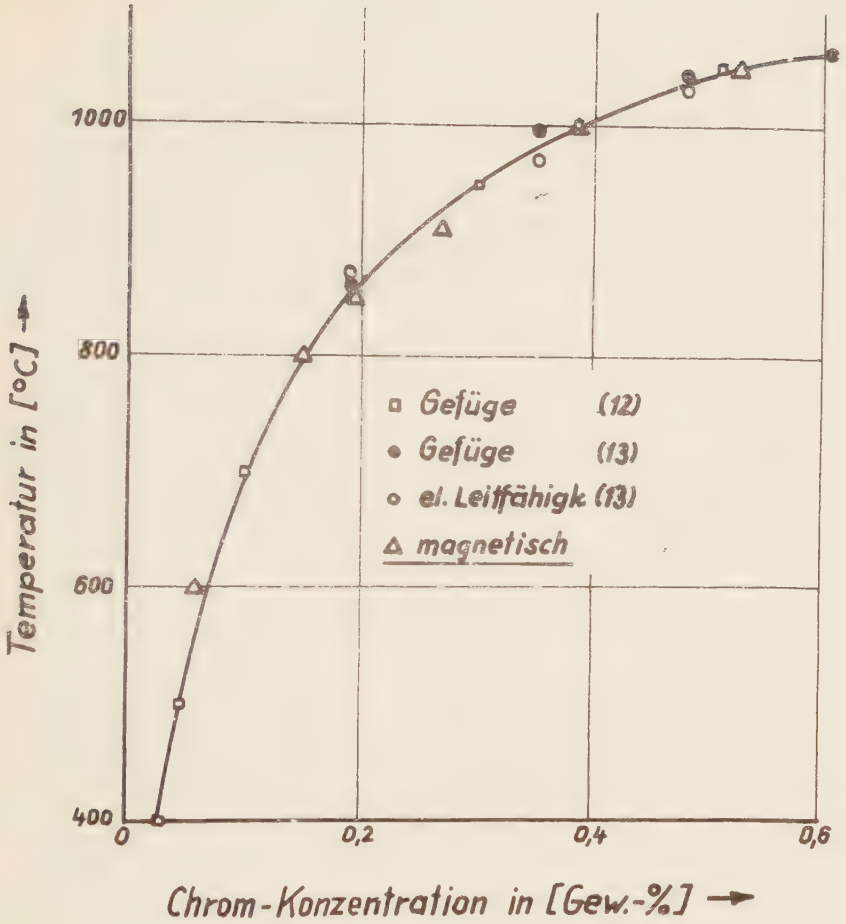

Abb. 6

Löslichkeit von Cr und Cu als Funktion der Temperatur.

Die Konzentration, bei der eine Suszeptibilitäts-Isotherme den Knick zeigt, gibt die Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur an. Es ist deshalb möglich, mit Hilfe dieser Kurven die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Cr in Cu zu bestimmen. Die sich aus den gemessenen Isothermen ergebenden Löslichkeiten sind in Abb. 6 mit den Bestimmungen anderer Autoren aus Gefügeuntersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen zusammengestellt. Wie man sieht, bestätigen die Messungen der magnetischen Suszeptibilität die früheren Bestimmungen der Löslichkeit von Cr in Cu recht gut.

Eine solche Bestätigung erschien wünschenswert, denn die genannten anderen Methoden sind mit einigen Nachteilen behaftet, die unter Umständen die Genauigkeit der Löslichkeitsbestimmung herabsetzen. Bei Gefügeuntersuchungen ist es leicht möglich, dass die neu auftretende Phase als solche gar nicht erkannt wird, wenn die ausgeschiedenen Teilchen sehr klein sind. Auch gegen die Leitfähigkeitsmethode sind Bedenken möglich, da der Widerstand einer Legierung auch bei konstanter Temperatur noch keine eindeutige Funktion der gelösten bzw. ausgeschiedenen Beimengung ist. Der Ausscheidungsvorgang kann nämlich Gitterverspannungen hervorrufen, die eine Widerstandserhöhung zur Folge haben. Durch gewisse Vorsichtsmassnahmen, wie etwa langes Glühen bei der Leitfähigkeitsmethode, können die Fehler auf ein Minimum beschränkt werden, aber eine Sicherung der Ergebnisse ist nur durch Vergleich mit einer Methode möglich, die wie die magnetische Methode keinen solchen grundsätzlichen Einwänden unterliegt.

312 Bestimmung des magnetischen Momentes von in Cu gelöstem Cr.

Um aus magnetischen Messungen auf den Ionisationszustand der im Cu-Gitter gelösten Cr-Ionen zu schliessen, muss man einmal versuchen, aus der der Messung allein zugänglichen paramagnetischen Suszeptibilität und deren Temperaturabhängigkeit das magnetische Moment eines einzelnen gelösten Ions zu bestimmen. Andererseits ist zu jeder Ionisationsstufe das zugehörige magnetische Moment aus atomtheoretischen Daten zu berechnen, so dass eine eindeutige Zuordnung zwischen magnetischem Moment und Ionisationsstufe möglich ist.

Der Zusammenhang zwischen der paramagnetischen Suszeptibilität und dem magnetischen Moment eines einzelnen Atoms ist durch das von LANGEVIN theoretisch abgeleitete CURIE'sche Gesetz

$$\chi_{mol} = \frac{N^2 \cdot \mu^2}{3RT} = \frac{C_{mol}}{T} \qquad (7)$$

(χ_{mol} = molare Suszeptibilität, N = Zahl der Atome/Mol,

μ = magnetisches Moment eines Atoms, R = Gaskonstante,

T = abs. Temperatur)

gegeben (vergl. etwa KLEMM (28)), aus dem durch Einsetzen der Zahlenwerte und Umformen folgt

$$\mu = 2{,}84\sqrt{\chi_{mol} T}\,\mu_o \qquad (8)$$

(μ_o = BOHR'sches Magneton).

Leider ist nun, wie die Erfahrung lehrt, dieses Gesetz nur in den seltensten Fällen wirklich erfüllt. In einigen wichtigen Fällen (wozu insbesondere ferromagnetische Stoffe oberhalb der CURIE-Temperatur Θ gehören) ist ein etwas abgeändertes Gesetz

$$\chi_{mol} = \frac{C_{mol}}{T-\Theta} \qquad (9)$$

gültig, das WEISS für Ferromagnetika oberhalb der CURIE-Temperatur theoretisch abgeleitet hat und das deshalb CURIE-WEISS'sches Gesetz heisst. Da die Messungen ergeben, dass der Paramagnetismus der in Cu gelösten Cr-Ionen zumindest in gewissen Temperaturbereichen dem CURIE-WEISS'schen Gesetz folgt, wurde das magnetische Moment mit Hilfe der aus Gl.(9) abgeleiteten Formel

$$\mu = 2{,}84\sqrt{\chi_{mol}(T-\Theta)}\,\mu_o \qquad (10)$$

bestimmt. Dabei ist, wie bei allen nicht ferromagnetischen Stoffen, die das CURIE-WEISS'sche Gesetz befolgen, Θ nur als Korrekturgrösse aufzufassen. Die Korrekturgrösse Θ wurde graphisch als Schnittpunkt der $1/\chi$ - T-Kurve mit der Abszissenachse extrapoliert. Die so berechneten Momente sind allerdings etwas unsicher, da der Korrekturwert Θ verhältnismässig gross wird.

Die quantenmechanische Berechnung des magnetischen Momentes ist wegen der Anomalie des Spins nur möglich bei Kenntnis des LANDE'schen Aufspaltungsfaktors g, der ein Mass dafür ist, wieviel das mechanische Gesamtbahnmoment und wieviel das mechanische Gesamtspinmoment zum magnetischen Moment beitragen. Bei einigen Cr-Verbindungen wurde nun experimentell ein Wert von g = 1,95 gefunden (28), was bedeutet, dass hier das magnetische Moment im wesentlichen nur vom Spin herrührt. Berechnet man einmal das magnetische Moment aus dem resultierenden mechanischen Gesamtmoment für gasförmige Ionen bei T = 0, dann für gasförmige Ionen bei hoher Temperatur und schliesslich nur aus dem mechanischen Spinmoment und vergleicht die so berechneten Werte mit den an Cr-Salzen gemessenen, so ist zu sehen, dass die unter Ausfall der Bahnmomente nur aus dem Spin berechneten Werte am besten mit den gemessenen übereinstimmen (Tabelle III). Es ist also mit

grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass das permanente magnetische Moment der Cr-Ionen nur durch den Spin der Aussenelektronen erzeugt wird.

Tabelle III

nach (31)

Magnetisches Moment μ von Cr-Ionen in BOHR'schen Magnetonen

Ion	I	II	III	$\mu_{gem.}$
Cr^{5+}	1,55	3,00	1,73	1,73
Cr^{4+}	1,63	4,47	2,83	2,8
Cr^{3+}	0,77	5,20	3,87	3,8-3,9
Cr^{2+}	0,00	5,48	4,90	4,8-4,9

I: berechnet mit $\mu = \sqrt{I(I+1)}\ \mu_0$ für gasförmige Ionen bei T = 0

II: berechnet mit $\mu = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}\ \mu_0$ für gasförmige Ionen bei hoher Temperatur

III: berechnet mit $\mu = \sqrt{4S(S+1)}\ \mu_0$; Moment nur von Spin herrührend.

Zur Bestimmung des magnetischen Momentes und damit des Ionisationszustandes von in Cu gelöstem Cr wurde die Temperaturabhängigkeit der Massensuszeptibilität von Proben bestimmt, die 0,36 Gew.-% Cr in gelöstem Zustand enthielten. Dazu wurde mit Hilfe der in Abschn.24 genannten Einrichtungen die Messtemperatur von -144°C bis +200°C verändert. Die Messergebnisse sind in Abb.7 dargestellt, in der die reziproke Massensuszeptibilität des gelösten Cr (nach Abzug der Massensuszeptibilität des Cu) gegen die absolute Temperatur aufgetragen ist.

Man sieht, dass sich die gemessenen Werte im Bereich 129°K bis 373°K durch das CURIE-WEISS'sche Gesetz mit einem Korrekturwert Θ darstellen lassen. Berechnet man mit dem aus der Abbildung folgenden Wert Θ = -255°K nach

Gl.(10) das magnetische Moment, so ergibt sich im Mittel μ = 4,08 μ_B. Vergleicht man diesen Wert mit den in Tabelle III gegebenen, so liegt die Annahme nahe, dass Cr im Cu-Cr-Mischkristall überwiegend als Cr^{3+}-Ion vorliegen dürfte.

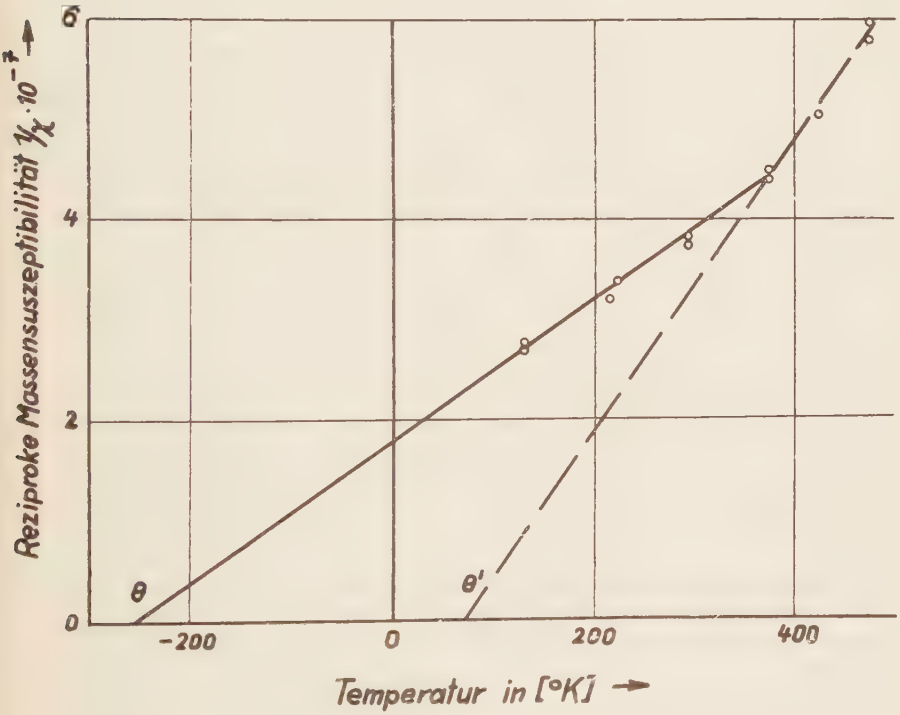

Abb. 7

Temperaturabhängigkeit der reziproken Massensuszeptibilität von Cu-Cr-Legierungen mit 0,36 Gew.-% gelöstem Cr.

Oberhalb 373°K zeigt die Kurve in Abb.7 einen Knick, den man als eine Änderung des magnetischen Momentes deuten könnte. Stellt man die Messwerte im

Bereich 373°K bis 473°K durch das CURIE-WEISS'sche Gesetz mit einem anderen Korrekturwert Θ' dar (gestrichelte Gerade) und berechnet wieder das magnetische Moment, so erhält man im Mittel μ = 2,83 μ_o mit Θ' = +70°K. Nach Tabelle III würde diesem Wert das Cr^{4+}-Ion entsprechen. Nach den vorliegenden Messungen ist es also möglich, dass bei einer Temperatur um 100°C eine Umladung des im Cu gelösten Cr-Ions erfolgt.

Alle diese Feststellungen sind aber nur unter einem gewissen Vorbehalt zu machen, da die Momentberechnung mit Unsicherheiten behaftet ist. Der Anwendung der Gl.(10) stehen bei hohen Θ-Werten Bedenken entgegen, doch ist keine andere auch theoretisch fundierte Möglichkeit vorhanden, aus der Suszeptibilität das magnetische Moment eines einzelnen Ions zu berechnen. Ausserdem ist die Zahl der Messpunkte über 100°C nur klein, doch konnte der Temperaturbereich nicht weiter ausgedehnt werden, da dann die Suszeptibilitäten und damit die zu messenden Kräfte so klein werden, dass die relativen Messfehler stark ansteigen. Auch wäre zu befürchten, dass bei höheren Temperaturen in dem abgeschreckten, sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mischkristall Veränderungen vor sich gehen, die das Ergebnis fälschen könnten.

313 Abschätzung der Teilchengrösse des Cr in entmischten Cu-Cr-Legierungen.

Tempert man Proben, deren Zustand dem thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T_1 entspricht, bei einer höheren Temperatur T_2, so dauert es eine gewisse Zeit, bis sich der der Temperatur T_2 entsprechende Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Diese Zeit kann man messen, indem man die Änderung der magnetischen Suszeptibilität während des Temperns verfolgt. Dazu wird der Tempervorgang in bestimmten Zeitabschnitten unterbrochen, die Probe abgeschreckt und vermessen. Die so gewonnene Einstellzeit ist ein Mass für die Oberfläche F der in ausgeschiedenem Zustand vorliegenden Cr-Cumuli, da das Wiederauflösen der Cumuli, wie es bei dieser Behandlung geschieht, ein Diffusionsvorgang ist. Als solcher gehorcht er dem FICK'schen Gesetz, das hier in der eindimensionalen Form

$$\dot{m} = -D \cdot F \cdot \frac{dc}{dx} \qquad (11)$$

verwendet werden soll. Dabei bedeutet $\dot{m}$ die in der Zeiteinheit unter der Wirkung des Aktivitätsgefälles, das hier nahezu identisch mit dem Konzen-

trationsgefälle $\frac{dc}{dx}$ ist, durch die Fläche F diffundierende Masse. Für die Abschätzung kann $\frac{dc}{dx}$ = const. gesetzt werden, während die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante D durch $D = D_o e^{-\frac{Q}{RT}}$ dargestellt wird. Damit lässt sich Gl.(11) schreiben als

$$F = F \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \dot{m} \qquad (12)$$

oder da (mit genügender Näherung) $\dot{m} = \frac{\Delta m}{\tau}$ ist, worin m die Differenz der gelösten Massen im Gleichgewicht bei den Temperaturen T_1 und T_2 bedeute, die dem Zustandsdiagramm entnommen werden kann:

$$F = K \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \frac{\Delta m}{\tau} . \qquad (12a)$$

Um die noch unbekannte Grösse K zu bestimmen, benützen wir hier den Wert der Teilchengrösse im System Cu-Co, der durch Anwendung der LANGEVIN'schen Theorie auf spontan magnetisierte Cumuli direkt ermittelt wurde (10). Macht man nun die Annahme, dass die die Diffusionskonstante und das Aktivitätsgefälle enthaltende Konstante K in den Systemen Cu-Cr und Cu-Co näherungsweise gleich ist, dann lässt sich durch Vergleich von Messungen an Cu-Co- und Cu-Cr-Legierungen die Teilchengrösse in Cu-Cr abschätzen. Führt man die zu vergleichenden Messungen bei gleichen Temperaturen aus, so braucht man die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante nicht zu berücksichtigen und aus Gl.(12a) wird dann

$$F = K' \frac{\Delta m}{\tau} . \qquad (12b)$$

An sich sind bei den Teilchen in Cu-Co nur die Volumina bekannt, bei beiden Systemen kennt man die Gesamtmasse der Teilchen, während Gl.(12b) eine Aussage über die Oberfläche enthält. Man muss also noch über die geometrische Form der Teilchen eine Annahme machen. Nimmt man der Einfachheit halber Würfel mit der Kantenlänge a an, was im Rahmen dieser Abschätzung wohl zulässig ist, so ist die Oberfläche von n Teilchen $F = 6na^2$ und deren Masse $m = n \varrho a^3$, wenn ϱ die Dichte eines Teilchens ist. Daraus folgt durch Elimination von n

$$F = \frac{6m}{a\varrho} \cdot \qquad (13)$$

Gl.(12b) auf Cr und Co angewandt gibt bei Gleichheit von K' in beiden Systemen

$$F_{Cr} = \frac{\Delta m_{Cr}}{\tau_{Cr}} \cdot \frac{\tau_{Co}}{\Delta m_{Co}} \cdot F_{Co} \qquad (14)$$

oder mit Gl.(13)

$$a_{Cr} = \frac{\Delta m_{Co}}{\Delta m_{Cr}} \cdot \frac{\tau_{Cr}}{\tau_{Co}} \cdot \frac{\varrho_{Co}}{\varrho_{Cr}} \cdot \frac{m_{Cr}}{m_{Co}} \cdot a_{Co} \cdot \qquad (15)$$

Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde an einer Cu-Cr-Probe mit einem Cr-Gehalt von 1,0 Gew.-% und an einer Cu-Co-Probe mit einem Co-Gehalt von 1,4 Gew.-% bei 550°C verfolgt (Abb.8 und 9). Die Proben waren vorher bei 415°C ins Gleichgewicht gebracht worden, indem die Cu-Cr-Probe 170 Std. (s. Tabelle I) und die Cu-Co-Probe 48 Std. bei dieser Temperatur getempert wurden. Diese Temperzeit für Cu-Co wurde nach der in Abschn.22 angegebenen Methode nach Messungen von ULRICH (20) abgeschätzt. Bei diesen langen Temperzeiten waren die Proben in Hartglasröhrchen unter Vakuum eingeschmolzen worden, so dass ohne Schutzgas gearbeitet werden konnte.

Nach KNAPPWOST (10) ist bei 550°C $a_{Co} = 16$ Å. Mit den aus den Messungen folgenden Einstellzeiten $\tau_{Cr} = 6$ min. und $\tau_{Co} = 12$ min errechnet sich aus Gl.(15) eine Teilchengrösse von

$$a_{Cr} = 35 \text{ Å} .$$

Dazu ist zu bemerken, dass dieser Wert zwar nur eine Abschätzung darstellt, aber doch die Grössenordnung richtig wiedergeben dürfte. Vor allem ist der Wert für Δm_{Co} und m_{Co} sicher nicht ganz richtig, denn er wurde dem Zustandsdiagramm des Systems Cu-Co nach TAMMANN und OELSEN (32) entnommen, das, wie schon HILDEBRAND (33), ULRICH (20) und KNAPPWOST (34) bemerkten, gerade in dem verwendeten Temperaturbereich die Verhältnisse nicht genau wiedergibt.

GRUHL und FISCHER haben in ihrer jetzt erst veröffentlichten Arbeit (16) elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, auf denen die Ausscheidungen zu sehen sind, allerdings nicht deutlich genug, um ihre genauen Dimensionen

zu bestimmen. Jedoch liegen die von uns geschätzten Abmessungen der Cumuli auf den Bildern in derselben Grössenordnung, wie sie hier ermittelt wurde.

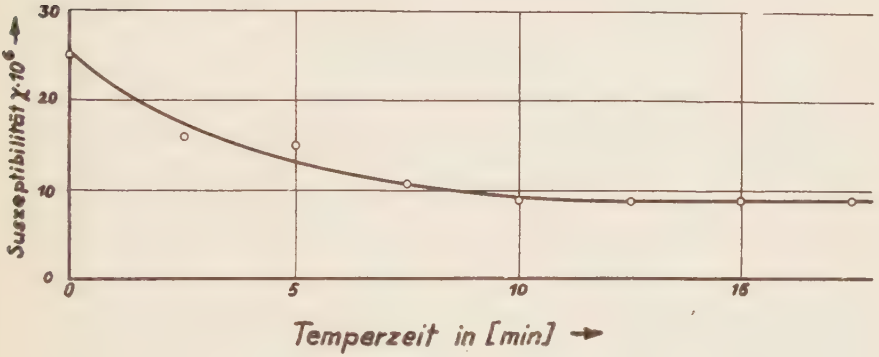

Abb.8

Suszeptibilität einer von 415°C abgeschreckten Cu-Co-Legierung mit 1,4 Gew.-% Co als Funktion der Temperzeit bei 550°C.
Einstellzeit τ_{Co} = 12 min.

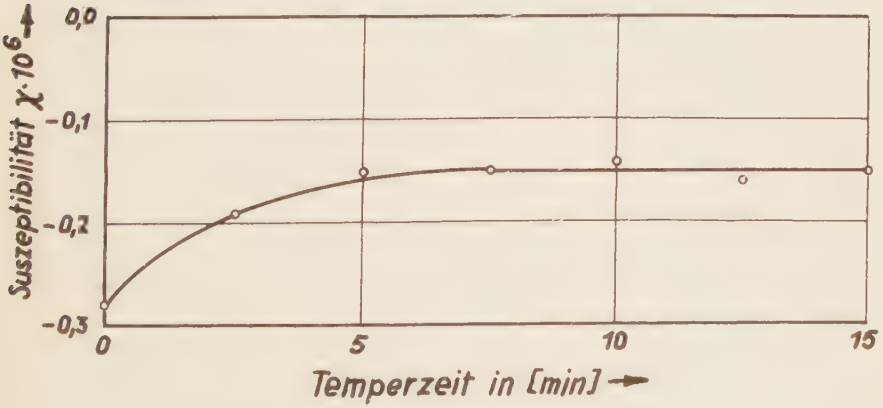

Abb.9

Suszeptibilität einer von 415°C abgeschreckten Cu-Cr-Legierung mit 1,0 Gew.-% Cr als Funktion der Temperzeit mit 550°C.
Einstellzeit τ_{Cr} = 6 min.

32 Messergebnisse Al-Cr

Die intermediäre Phase Al_7Cr ist nach Messungen von FOEX und WUCHER (35) schwach paramagnetisch, was nach RAYNOR (36) und VOGT (37) darauf schliessen lässt, dass das Cr dem Leitungsband des Al Elektronen zur weitgehenden Auffüllung seiner d-Schale entzieht.

Die vorliegenden Messungen zeigen auch für Legierungen, deren Al-Gehalt grösser ist als der Zusammensetzung Al_7Cr entspricht, nur einen schwachen Paramagnetismus. Wie aus Abb. 10 zu sehen ist, ist die Suszeptibilität solcher Legierungen innerhalb und ausserhalb des Mischkristallbereichs (38) nur wenig von der des reinen Al verschieden. Dies deutet darauf hin, dass auch im Al-Cr-Mischkristall eine Auffüllung der d-Schale des Cr stattfindet.

Messungen an in Quarzröhrchen eingeschmolzenen Proben ergaben, dass die Suszeptibilität der Legierungen am Schmelzpunkt ansteigt, und zwar umso mehr, je höher der Cr-Gehalt ist (Abb.11). Offenbar wird beim Schmelzen die Auffüllung der d-Schale wieder rückgängig gemacht.

Nach diesen Messergebnissen ist es nicht möglich, Ausscheidungsvorgänge im System Al-Cr durch Suszeptibilitätsmessungen zu verfolgen.

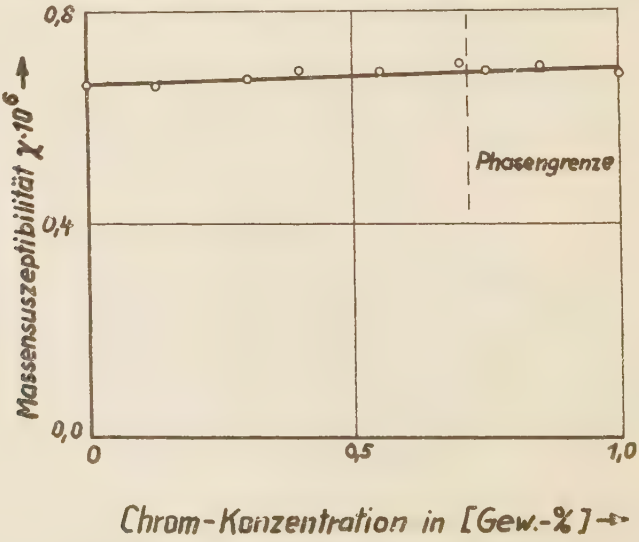

Abb. 10

Abschreckisotherme (60° C) der Massensuszeptibilität von Al-Cr-Legierungen

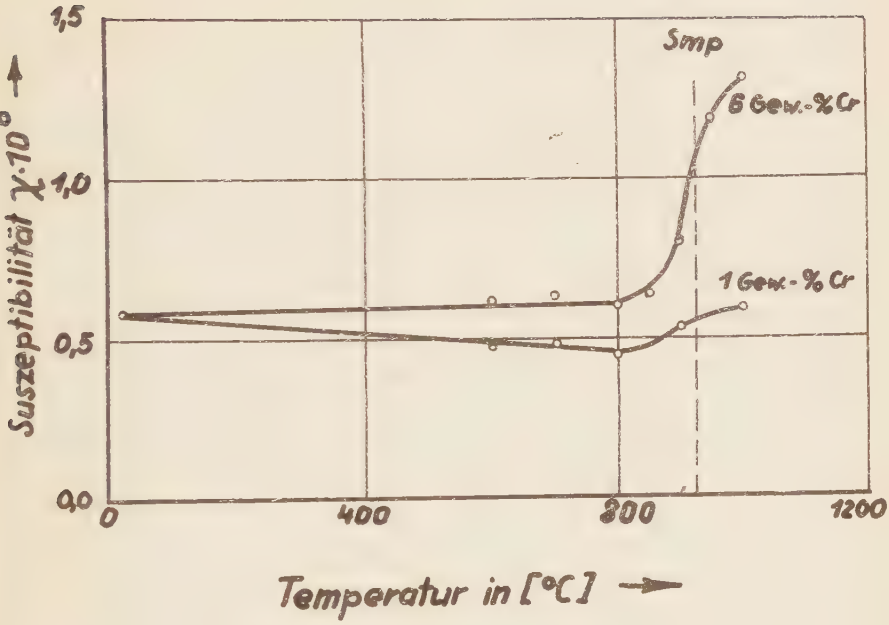

Abb.11

Temperaturabhängigkeit der Massensuszeptibilität von Al-Cr-Legierungen.

33 Messergebnisse Cu-Ti

Hier sollte man zunächst erwarten, dass ähnliche Verhältnisse wie im System Cu-Cr vorliegen, da elementares metallisches Ti ebenfalls antiferromagnetisch ist. Die Messungen zeigen jedoch, dass sich Ti in Cu nur schwach paramagnetisch löst (Abb.12). Merkwürdigerweise ist die magnetische Suszeptibilität auch im Mischkristallbereich gerade so gross, wie einem heterogenen Gemenge aus Cu und elementarem Ti entspräche. Deshalb wurde zunächst vermutet, dass gar keine Mischkristalle vorgelegen haben. Aus der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit (Abb.13), die an den gleichen Proben, die auch zur magnetischen Messung verwendet wurden, gemessen wurde, ergibt sich jedoch einwandfrei, dass die Legierungen mit weniger als 4 Gew.-% Ti-Gehalt nach der Temperbehandlung als Mischkristalle vorlagen, wie es das Zustandsdiagramm (17) (39) verlangt. Eine Deutung dieses Verhaltens kann noch nicht gegeben werden.

Die Verfolgung von Ausscheidungsvorgängen auf magnetischem Wege ist also auch im System Cu-Ti nicht möglich.

Um nun einmal festzustellen, welche Übergangsmetalle der Reihe Ti bis Ni sich in Cu paramagnetisch lösen, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von festen Lösungen dieser Elemente in Cu bei kleinen Konzentrationen gemessen. Nimmt man je einen Wert, der noch im geradlinigen Teil der Suszeptibilitäts-Konzentrations-Kurve liegt, und berechnet daraus das nach Gl.(8) Abschn.312 definierte "effektive" Moment $\mu_{eff} = 2{,}84 \sqrt{\chi_{mol} \cdot T}\ \mu_o$ (zu dessen Berechnung die Kenntnis der Suszeptibilität nicht notwendig ist, vergl. KLEMM (28)) für jedes der Übergangsmetalle Ti bis Ni, so sieht man, dass sich nur die Reihe Cr bis Co mit erheblichem Moment löst, Ti und Ni haben ein kleines, aber noch endliches Moment, während sich V völlig ohne Moment löst. (Über das System Cu-V siehe vor allem (18)).

Tabelle IV

Die "effektiven" Momente von in Cu gelösten Übergangsmetallen.

Element	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
μ_{eff}/μ_o	0,6	0,0	3,2	4,7	3,9	21,	0,7

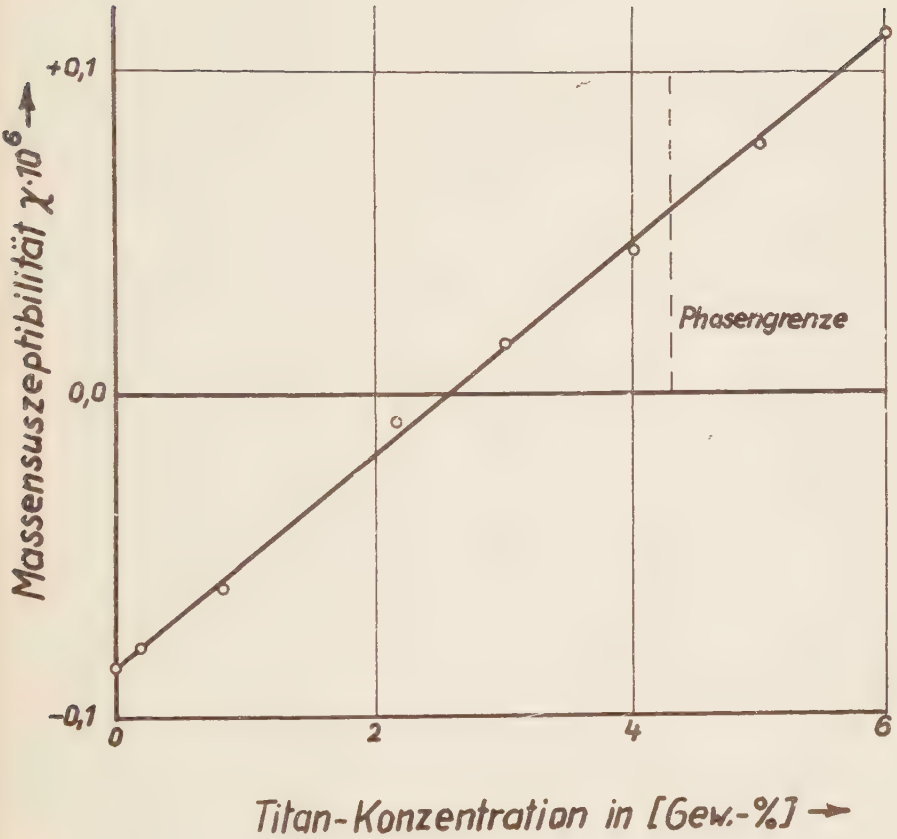

Abb. 12

Abschreckisotherme (885°C) der Massensuszeptibilität von Cu-Ti-Legierungen.

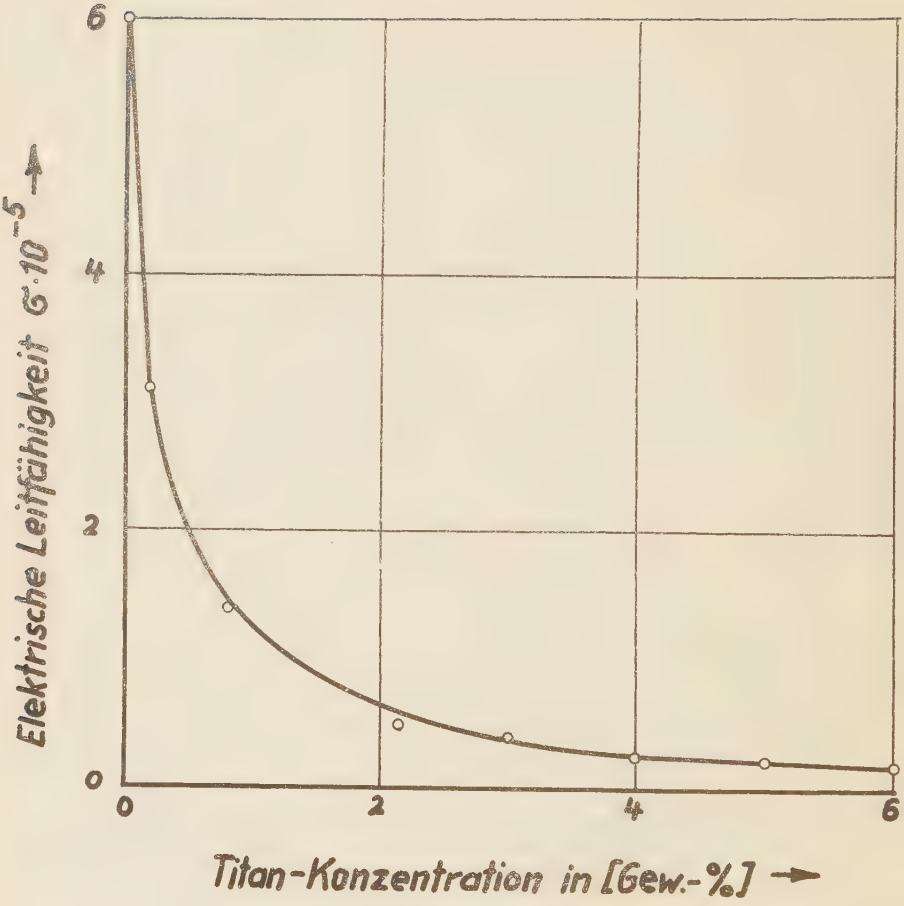

Abb. 13

Abschreckisotherme (885°C) der elektrischen Leitfähigkeit von Cu-Ti-Legierungen.

4 Zusammenfassung

Aus den Abschreckisothermen der Massensuszeptibilität von Cu-reichen Cu-Cr-Legierungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Cr in Cu bestimmt. Die Löslichkeitslinie, die andere Autoren durch Gefügeuntersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen festgelegt hatten, konnte bestätigt werden.

Die Messung der Wiederauflösungsgeschwindigkeit ausgeschiedener Cr-Cumuli erlaubte durch Vergleich mit den Verhältnissen im System Cu-Co eine Abschätzung der Grösse dieser Cumuli, die als würfelförmig angenommen bei 550°C eine Kantenlänge von a = 35 Å haben.

Um das magnetische Moment von in Cu gelöstem Cr zu bestimmen, wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität an abgeschreckten Cu-Cr-Legierungen gemessen. Aus den Ergebnissen ist auf ein Moment von μ = 4,08 μ_0 zu schliessen, woraus folgen würde, dass jedes gelöste Cr-Ion 3 Elektronen an das Leitfähigkeitsband des Mischkristalls abgibt.

In Al löst sich Cr in nur schwach paramagnetischer Form, was sich so deuten lässt, dass auch im Mischkristall ähnlich wie bei der intermetallischen Phase Al_7Cr die d-Schale des Chroms aufgefüllt wird.

Von der Reihe der Übergangsmetalle Ti bis Ni lösen sich nur die Elemente Cr bis Co mit starkem Paramagnetismus in Cu; Ti und Ni zeigen einen nur schwachen Paramagnetismus, während sich V völlig ohne Moment löst.

Herrn Professor Dr. K N A P P W O S T möchte ich für die Überlassung des Themas zu dieser Arbeit, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der er mich jederzeit mit Rat und Tat unterstützt hat, meinen herzlichen Dank aussprechen.

5 Literaturverzeichnis

(1) U.DEHLINGER: Theoret.Metallkunde, Springer (1955).

(2) W.KÖSTER: Z.Metallk. 41, 71 (1950).

(3) W.KÖSTER und A.FREI: Z.Metallk. 44, 495 (1953).

(4) A.GUINIER: C.R. 206, 1641 (1938)
C.R. 206, 1972 (1938)
Ann.Phys. 12, 161 (1939).

(5) G.D.PRESTON: Nature 142, 569 (1938)
Phil.Mag. 2, 855 (1938)
Proc.Roy.Soc.Lond.(A) 167, 526 (1938).

(6) R.GLOCKER W.KÖSTER, J.SCHERB und G.ZIEGLER: Z.Metallk. 43, 208 (1952).

(7) G.ZIEGLER: Z.Metallk. 43, 213 (1952).

(8) V.GEROLD: Z.Metallk. 45, 593 (1954).

(9) A.KNAPPWOST: Z.Phys.Chem. (Neue Folge) 4, 364 (1955).

(10) A.KNAPPWOST: Naturw. 42, 459 (1955).

(11) H.JAGODZINSKI: Z.Metallk. 46, 491 (1955).

(12) W.O.ALEXANDER: J.Inst.Met. 64, 17 (1939).

(13) HIBBARD, ROST, CLARK, O'HERRON: Amer.Inst.Min.Met.Eng.Techn.Publ. No.3217 (1948).

(14) BUNGE, HONAK und NIELSCH: Z.Metallk. 44, 71 (1953).

(15) W.KÖSTER und W.KNORR: Z.Metallk. 45, 350 (1954).

(16) W.GRUHL und R.FISCHER: Z.Metallk. 46, 742 (1955).

(17) RAUB, WALTER und ENGEL: Z.Metallk. 43, 112 (1952).

(18) S.SCHÄFER: Diss.Tübingen (demnächst).

(19) W.DIETRICH: Dipl.Arb.Stuttgart (1952).

(20) F.ULRICH: Dipl.Arb.Stuttgart (1955).

(21) H. und W.BILTZ: Ausführung quant. Analysen Hirzel, Leipzig (1942).

(22) A.KNAPPWOST: Z.Phys.Chem.(A) 188, 246 (1941).

(23) A.KNAPPWOST: Z.Phys.Chem.(A) 191, 261 (1942).

(24) A.KNAPPWOST: Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges. 59, 561, (1955).

(25) A.KNAPPWOST: Z.Metallk. 45, 137 (1954).

(26) G.E.BOCKSTIEGEL: Diss.Tübingen (1953).

(27) T.C.MC GUIRE und C.Y.KRIESSMANN: Phys.Rev.(2) 85, 452 (1952).

(28) W.KLEMM: Magnetochemie, Leipzig (1936).

(29) A.GIANSOLDATI: Ark.Fis. 8, Paper 12, 151 (1954) Ref.: Phys.Abs. 1955 Nr.1056.

(30) E.VOGT: Z.Metallk. 42, 155 (1951).

(31) H.STAUDE: Physik.-Chemisches Taschenbuch, Leipzig (1945 u.1949).

(32) G.TAMMANN und W.OELSEN: Z.Anorg.Allg.Chem.186, 260 (1930).

(33) E.HILDEBRAND: Ann.Phys. 30, 593 (1937).

(34) A.KNAPPWOST: Z.Phys.Chem.(Neue Folge), (demnächst).

(35) G.FOEX und J.WUCHER: C.R. 238, 1281 (1954).

(36) G.V.RAYNOR: Progr.Met.Phys. 1, 1 (1949).

(37) E.VOGT: Appl.Sci.Res.(B) 4, 34 (1954).

(38) W.KOCH und H.WINTERHAGER: Metallw. 17, 1153 (1938).

(39) D.J.MC PHERSON und M.HANSEN: Z.Metallk. 45, 76 (1954).

Lebenslauf.

Am 20.Januar 1929 wurde ich, Hans Zeiger, in Dresden als erstes Kind des Regierungsbaurates Hermann Zeiger und seiner Ehefrau Else, geb. Schmalzriedt, geboren. 1934 starb mein Vater. Von 1935 bis 1939 besuchte ich in Stuttgart die Grundschule, um 1939 in die Schickhardt-Oberschule in Stuttgart einzutreten. Nach kriegsbedingten Unterbrechungen setzte ich ab 1945 meine Schulausbildung an der Wilhelms-Oberschule in Stuttgart fort, wo ich 1948 die Reifeprüfung ablegte.

Vor Beginn meines Studiums arbeitete ich neun Monate in der Industrie als Praktikant. Im SS 1949 begann das Studium der Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart, das ich am 5. Februar 1954 mit der Ablegung der Diplomprüfung für Physik abschloss. Um mich weiter auszubilden, liess ich mich ab SS 1954 an der Universität Tübingen einschreiben.